



Title	Steric effects on dynamical processes in NO/Si(111) surface chemical reaction
Author(s)	橋之口, 道宏
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47669
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	橋 之 口 道 宏
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 2 0 8 7 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Steric effects on dynamical processes in NO/Si (111) surface chemical reaction (NO/Si (111) 表面化学反応の動的過程における立体効果)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笠井 俊夫 (副査) 教 授 宗像 利明 教 授 稲葉 章 日本原子力研究開発機構主任研究員 寺岡 有殿

論 文 内 容 の 要 旨

配向分子線法と光電子分光法 (XPS) を用いて、NO/Si(111)-7×7 表面化学反応の動的過程における立体効果を調べた。これらの研究を行うにあたり、XPS を備えた超高真空対応の配向分子線装置を立ち上げた。本装置に用いて、NO 分子の単一回転状態の選別に成功した。結果として、非常により配向度の NO 配向分子線を得ることができた。表面温度 400 K、入射分子のエネルギー 58 meV の実験条件において、配向させない NO 分子線を照射し、Si(111)-7×7 表面における NO 分子の解離吸着反応について調べた。表面反応生成物の測定は、半球型の電子エネルギー分析器および Mg-K α の X 線源を用いた X 線光電子分光により行った。反応は分子線照射量の増加に伴い表面での解離吸着反応の進行が確認された。また、解離吸着物の表面被覆率測定から、Si 原子に結合した O 原子および N 原子の比 (N/O) が 1 であり、分子線照射時間に対して変化しないことが観測された。これらの結果から、NO 分子の解離吸着過程は、N 原子および O 原子がともに吸着する反応過程であることがわかった。上記の反応過程において、配向分子線を用い解離吸着反応の立体効果について調べた。これらの測定で得られた O-1s、N-1s のスペクトルから、N-end での衝突により解離吸着確率が大きくなることがわかった。これらの反応過程を詳細にするため、初期解離吸着確率の衝突エネルギー依存性について調べた。衝突エネルギー 28~240 meV の範囲において、衝突エネルギーの増加とともに反応確率が減少した。これらの結果は、分子が弱い分子-表面相互作用ポテンシャルによりエネルギー緩和を起こし、結果として解離吸着にいたることを示している。これらの実験データは、分子が表面に捉えられるまでのエネルギー散逸過程が分子配向によって異なることを示唆するものである。本研究において、表面反応生成物測定から、反応初期にあらわれる配向効果を観測することに初めて成功した。同様に NO ガス曝露における実験も行った。これらの実験から、解離吸着反応は前駆体反応であることが示された。低温 (330 K~450 K) は、分子線の実験と同様に被覆率の比は 1 であった。しかし、高温 500 K および 600 K では、その比を増加させる新たな反応過程が開くことを実験により観測した。

配向分子線は、回転状態選別が伴うため、その性質上、分子線強度が弱くなる。そこで、表面酸化プロセスにおける表面反応立体効果の研究を行うため、高密度の OH ラジカルビーム源の作製とその回転状態選別を行った。直流放電法をもちい、高密度の OH 分子線 (3.0×10^{16} molecule sr $^{-1}$) を生成した。また、レーザ誘起蛍光法を用いた観測

から、それぞれの回転状態を単独に検出することにより、ビームの特性を評価した。

また、新たな集束形の回転状態選別器として、7つの六極電場からなるハニカム型の装置を作製した。この装置は、反応交点に7つの分子線を集束できるため、分子の特性を変えずに強度を増大することができる。

このような、高密度の配向分子線を用いることで、表面反応立体効果についてより詳細に議論できるようになると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、気相分子と固体表面によって繰り広げられる物理的・化学的吸着現象および表面化学反応の動的過程における立体効果を明らかにする、いわゆる表面反応の立体ダイナミクス解明を目指した研究論文である。従来広く用いられている表面反応における立体ダイナミクスの研究手法は、配向分子を表面に衝突させ、そこから脱離した化学種を検出するものであるが、吸着と反応の結果、表面に生成された化学種を検出し、その同定を通して表面反応における立体効果を明らかにすることはなされていなかった。

橋之口道宏君は本論文の研究において、表面反応生成物を直接観測する X 線光電子分光法 (XPS) を配向分子線法に導入し、表面反応の立体効果をはじめて見いだすことに成功した。具体的には、まず X 線光電子分光装置を備えた六極不均一電場型配向分子線装置を作製し単一量子状態の NO 配向分子線を発生させた。つぎに配向させた NO 分子を用いて、400 K の基板温度のもとで Si(111)-7×7 表面の解離吸着反応を、O-1s と N-1sXPS スペクトルピークの NO 分子 Dose 量依存性を測定することにより、解離吸着確率の入射 NO 分子配向依存性を解明した。その結果、NO 分子の N 端からの表面衝突で解離吸着反応が O 端のそれよりも優勢に進むことを見出した。このことから、入射 NO 分子の配向が物理吸着あるいは分子状化学吸着状態を経て最終的に解離化学吸着にいたる動的過程に強く影響を及ぼすことを実験的に初めて明らかにすることができた。また、無配向 NO 分子を用いた Si(111)-7×7 解離吸着反応速度の 330 K から 600 K にわたる基板温度依存性の実験から、O-1s と N-1sXPS スペクトルピークの強度比が変化することも見だし、表面反応における立体効果の要因を原子レベルで詳細に解明できる道を開いた。これらの研究は表面化学反応の動的過程における立体効果の解明を行うための礎となるものであり、今後の表面反応立体ダイナミクス研究の発展へ大きく貢献するものである。

よって、博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。